云 南 植 物 研 究 1990; 增刊Ⅲ: 13—23
Acta Botanica Yunnanica

几种百合群植物的甾体皂甙研究

杨崇仁 李兴从 丁 怡
(中国科学院昆明植物研究所，昆明 650204; ＊中国医学科学院药物研究所，北京)

摘要 从小百部、东一号剑麻、大叶吊兰和鹭鸶兰 4 种植物中共分离鉴定了 14 个甾体皂甙，其中 13 个为新化合物。这些皂甙的结构是通过详细的化学和光谱分析确定的。
关键词 小百部; 东一号剑麻; 大叶吊兰; 鹭鸶兰; 甾体皂甙

STEROIDAL SAPONINS FROM FOUR SPECIES OF LILIIFLORAE PLANTS

Yang Chongren, Li Xingcong, Ding Yi ＊
(*Kunming Insititute of Botany*, *Academia Sinica*, Kunming 650204; ＊ *Instiute of Materia Medica*, *Chinese Academy of Medical Sciences*, Beijing)

Abstract Fourteen steroidal saponins were isolated from *Asparagus filicinus* Bush. –Ham., *Agave sisalana* Dong No 1, *Chlorophytum malayense* Ridley and *Diuranthera major* Hemsl., of which thirteen are new compounds. The structure elucidation of these saponins were achieved by a combination of chemical and spectral methods.
Kew words *Asparagus filicinus; Agave sisalana* Dong No 1; *Chlorophytum malayense; Diuranthera major* ; Steroidal saponins

甾体皂甙广泛分布于百合群植物中，是这一植物类群化学分类的重要的"化学标志(chemical marker or chemical character)"，也是具有生理活性的一类化学成分。为了提供百合群植物化学分类的证据以及寻找新的生物活性成分，我们对下列几种植物的甾体皂甙进行了研究。本文简要报道这些皂甙的光谱数据和化学结构。

小百部中的甾体皂甙成分

小百部为假叶树科（Ruscaceae）天门冬属（*Asparagus*）植物羊齿天门冬（*A. filicinus Buch. –Ham.*），产于云南和四川，又称儿多母苦，一窝羊，一窜蛆，月牙一支蒿等，为云南彝族和傣族的民间药物，其根用于治疗气管炎、肺炎和咳嗽。在云南省的一些地区亦用作为中药百部的代用品。其根的甲醇提取物经硅胶、大孔吸附树脂和反相柱层析多次分离，得到 4 个甾体皂甙，水解所得甙元均为菝葜皂甙元(sarsasapogenin)，其中小百部甙（aspafilioside）A、B 和 C 为新的化合物。另一个为已知皂甙 Asp–Ⅳ的 22–甲基化物。

1990–03–25收稿

表1 化合物1—4糖基部分的^{13}C NMR 化学位移

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties for compounds 1—4 in pyridine-d_5 (ppm)

compound	3	2	4	1
glc−1	102.8	103.1	102.9	103.0
2	74.3	75.0	75.0	74.7
3	76.1	76.5	76.5	76.6
4	79.9	80.2	81.5	81.2
5	74.9	74.9	76.4	76.5
6	68.0	68.3	61.9	62.1
xyl−1	104.8	105.2	105.5	105.5
2	74.7	75.1	74.9	75.1
3	78.0	78.5	78.3	78.3
4	70.8	71.1	70.7	70.8
5	66.9	67.2	67.3	67.4
ara−1	105.2	105.6		
2	72.3	72.6		
3	74.7	75.0		
4	69.5	69.8		
5	66.9	67.2		
26−sugar				
glc−1	104.7		105.0	
2	74.9		75.0	
3	78.3		78.5	
4	71.5		71.8	
5	78.1		78.4	
6	62.7		62.9	

小百部甙 A (1)，白色针状结晶，mp210—212℃（甲醇），$[\alpha]_D^{14}$−59.15（=0.71，$CHCl_3$−MeOH)。元素分析 $C_{38}H_{62}O_{12}$ · H_2O，计算值（%）：C 62.64，H 8.79；实验值（%）：C 62.72，H 8.72. IR ν max (KBr) cm^{-1}: 3420（缔合羟基），1045，985，915>895，849（25 (S) 螺甾烷）. FD−MS m／z: 733$[M+Mz]^+$. EI—MS（乙酰化

物） m／z:259, 547. ^{1}H NMR: δ0.83 (3H, s, 19—CH_3), 0.86 (3H, s, 18—CH_3), 1.09 (3H, d, J＝6.8Hz, 27—CH_3), 1.17 (3H, d, J＝6.7, 21—CH_3), 4.93 (1H, d, J＝7.6Hz), 5.18 (1H, d, J＝7.5Hz) . 糖基部分的^{13}C NMR 谱见表 1.

1 经酸完全水解得到菝葜皂甙元 (5)，针状结晶，mp195—197℃，〔α〕$_D^{13}$−78.63 (C＝0.0585, $CHCl_3$) . 水解液用碳酸钡中和，过滤，浓缩，薄层层析检出 D—葡萄糖和 D—木糖. 小百部甙 A 化学结构鉴定为 3—O—β—D 木吡喃糖基 (1—4) —β—D—葡萄吡喃糖基—菝葜皂甙元。

小百部甙 B (2)，白色针状结晶，mp180—182℃ (甲醇)，$[\alpha]_D^{14}$−47.30 (C＝0.074, $CHCl_3$−MeOH) .元素分析 $C_{43}H_{70}O_{16}\cdot 2H_2O$，计算值 (%) :C 58.77, H 8.43; 实验值 (%) :C 58.9, H8.37. IRνmax (KBr) cm^{-1}; 3420 (缔合羟基)，1045, 985, 915>895, 850 (25 (S) 螺甾烷) .FD—MS m／z: 865[M +Na]$^+$, 733[M −132]$^+$. EI—MS (乙酰化物) m／z: 259. ^{1}H NMRδ: 0.82 (3H, s, 18—CH_3), 0.84 (3H, s, 19—CH_3), 1.08 (3H, d, J＝6.6Hz, 27—CH_3), 1.16 (3H, d, J＝6.7 Hz, 21—CH_3), 4.80 (1H, d, J＝7.6Hz), 5.00 (1H, d, J＝7.3Hz), 5.39 (1H, d, J＝7.7Hz) .糖基部分的^{13}C NMR 谱见表 1.

2 经酸完全水解得到菝葜皂甙元 (5)，D—葡萄糖，D—木糖和 L—阿拉伯糖.

2 经部分酸水解得到三个次甙，其中一个为 1。据此，小百部甙 B 的结构鉴定为 3—0—α—L—阿拉伯吡喃糖基 (1—6) —〔β—D—木吡喃糖基 (1—4)〕—β—D—葡萄吡喃糖基—菝葜皂甙元。

小百部甙 C (3)，白色无定形粉末，熔点 178—180℃ (甲醇)，$[\alpha]_D^{14}$−36.51 (C＝0.0945, $CHCl_3$−MeOH) .元素分析 $C_{49}H_{82}O_{22}\cdot 3H_2O$，计算值 (%) :C 54.65, H 8.18; 实验值 (%) :C 54.73;H 7.97. IRνmax (KBr) cm^{-1}; 3400 (缔合羟基)，1040，对 Ehrlich 试剂显红色斑点.EI MS (乙酰化物) m／z: 259. 331. ^{1}H NMRδ: 0.71 (3H, s, 19—CH_3), 0.85 (3H, s, 18—CH_3), 1.01 (3H, d, J＝5.4 Hz, 27—CH_3), 1.29 (3H, d, J＝5.6Hz, 21—CH_3), 4.72 (1H, d, J＝7.5H), 4.78 (1H, d, J＝7.2Hz), 4.96 (1H, d, J＝7.7Hz), 5.29 (1H, d, J＝7.0 Hz) . 糖基部分的^{13}C NMR 谱见表 1.

3 的薄层酸水解层析显示与 D—葡萄糖，D—木糖和 D—阿拉伯糖 Rf 值相同的三个斑点。

3 经自制蜗牛酶酶解得到 2。酶解水液检出 D—葡萄糖。据此，小百部甙 C 的结构鉴定为 3—O—α—L—阿拉伯吡喃糖基 (1—6) —〔β—D—木吡喃糖基 (1—4)]—β—D—葡萄吡喃糖基—26—O—β—D—葡萄吡喃糖基—22—羟基—25 (R) —呋甾—3β, 26—二醇.

Asp−Ⅳ 22−甲基化物 (4)，白色无定形粉末，mp165—167℃ (甲醇)，$[\alpha]_D^{14}$−24.27 (C＝0.103, $CHCl_3$−MeOH) . 元素分析 $C_{45}H_{76}O_{18}.H_2O$，计算值 (%) : C 58.57, H 8.46; 实验值 (%) : C 58.33, H 8.36. IRνmax (KBr) cm^{-1}: 3400 (缔合羟基)，1050 (羟基)，对 Ehrlich 试剂显红色斑点. EI—MS (乙酰化物) m／z: 259, 331, 547. ^{1}H NMR: δ0.81 (3H, s, 19—CH_3), 0.86 (3H, s, 18—CH_3), 1.06 (3H, d,

J＝6.5Hz，27—CH_3)，1.20（3H，d，J＝5.6Hz，21—CH_3)，3.28（3H，s，22—OCH_3)，4.87（1H，d，J＝7.8Hz)，4.93（1H，d，J＝7.6Hz)，5.18（1H，d，J＝7.6Hz）．糖基部分的^{13}C NMR 谱见表 1.

4 的薄层酸水解层析显示两个色点分别与 D—葡萄糖和 L—阿拉伯糖 Rf 值一致.

4 经自制蜗牛酶酶解得到 1.据此，4 的结构鉴定为 3—O—β—D—木吡喃糖基（1—4）—β—D—葡萄吡喃糖基—26—O—β—D—葡萄吡喃糖基—22—甲氧基—25（R）—呋甾—3β，26—二醇。该化合物曾从同属植物天门冬（A. cochinchinensis）中分到。

东一号剑麻中的甾体皂甙成分

东一号剑麻（*Agave sisalana* Dong No.1）是从国外引进的栽培植物，作为纤维和甾体原料的重要来源大量种植于福建和广东热带地区。其叶汁的发酵液经反复硅胶柱层析和制备性薄层层析分离得到三个新的甾体皂甙，东甙（dongnoside）C，D 和 E。这三个甙水解所得甙元均为替告皂甙元（tigogenin)。

东甙 C（6），白色粉末，mp 250—253 °，$[\alpha]_D^{26}$−58.82 °（pyridine;C＝0.034）．IR νmax (KBr) cm^{-1}: 3460—3440，1080—1050（OH)，985，920<900，870（25（R）螺甾型）．FABMS m／z: 1033[M（$C_{50}H_{82}O_{22}$）—H]$^-$，901[1033—xyl]$^-$，871[1033—glu]$^-$，739[1033—xyl—glu]$^-$，577[1033—xyl—2glu]$^-$. ^{1}H NMR: δ0.63（3H，s，Me)，0.70（3H，d，J＝7.3Hz，anomeric H)，5.12（1H，d，J＝7.8Hz，anomeric H)，5.18（1H，d，J＝7.8 Hz，anomeric H)，5.50（1H，d，J＝7.3 Hz，anomeric H）．糖基部分的^{13}C NMR 见表 2.

酸水解得到替告皂甙元（tigogenin，9)，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖.

部分酸水解得到次甙 6a 和 6b。据此，东甙 A 的结构鉴定为替告皂甙元 3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）—[β—D—木吡喃糖基（1—2）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

东甙 D（7），白色粉末，mp 257—260 °，$[\alpha]_D^{26}$−45.45 ′（pyridine; C＝0.099）．IR νmax (KBr) cm^{-1}: 3420—3380，1070—1040（OH)，985，925<900，870（25（R）螺甾型）.FABMS m／z: 1165[M（$C_{55}H_{90}O_{26}$）−H）$^-$，901[1165−2xyl]$^-$，739[1165—2xyl—glu]$^-$，577[1165—2xyl—2glu]$^-$. ^{1}H NMR: δ0.64（3H，s，Me)，0，71（3H，d，J＝4.7Hz，Me)，0.83（3H，s，Me)，1.14（3H，d，J＝7.6Hz，Me)，4.86（1H，d，J＝7.4Hz，anomeric H)，5.06（1H，d，J＝7.4Hz，anomeric H)，5.14（1H，d，J＝7.8 Hz，anomeric H)，5.54（1H，d，J＝6.4Hz，anomeric H）．糖基部分的^{13}C NMR 见表 2.

酸水解得到替告皂甙元，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖.

部分水解得到次甙 6，6a 和 6b。据此，东甙 D 的结构鉴定为替告皂甙元 3—O—β—D—木吡喃糖基（1—3）—β—D—木吡喃糖基（1—2）—[β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

东甙 E（8），白色粉末，mp 236—239 °，$[\alpha]_D^{20}$—62.00 °（pyridine; C＝0.05）．IR νmax（KBr）cm^{-1}: 3420— 3380，1070— 1040(OH)，985，925<900，870（25(R)

表 2　化合物 6—8 及次甙的糖基部分的 ^{13}C NMR 化学位移

Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moicty for compouds 6—8 and the related prosapagenins in pyridine-d_5 (ppm)

	6	7	8	6b	6a
gal−1	102.3	102.5	102.5	102.3	102.4
2	73.1	73.0	73.1	73.2	73.4
3	75.0	74.9	74.8	75.0	75.2
4	81.3	80.5	81.1	78.9	80.0
5	76.2	75.4	76.0	76.7	76.0
6	60.5	60.7	60.6	60.4	61.0
glc−1	104.9	103.7	104.6	105.1	107.1
2	79.9	79.4	79.7	75.5	75.4
3	86.6	87.0	86.8	86.0	78.4
4	70.4	70.3	70.4	70.2	72.2
5	77.6	77.7	77.6	78.1	78.7
6	62.4	62.2	62.4	61.5	63.0
glc−1	104.9	104.5	104.6	106.8	
2	75.3	75.2	75.3	75.6	
3	78.7	78.2	78.5	78.9	
4	70.9	70.6	71.1	71.7	
5	77.2	77.3	77.7	78.4	
6	62.9	62.8	62.9	62.9	
xyl−1	105.1	104.7	104.8		
2	75.5	74.9	75.5		
3	78.6	86.8	75.1		
4	70.6	69.2	76.0		
5	67.3	66.9	64.0		
xyl−1		105.8			
2		75.1			
3		78.0			
4		70.6			
5		67.1			
rha−1			99.7		
2			75.4		
3			72.3		
4			73.8		
5			69.9		
6			18.5		

螺甾型）. FABMS m／z: 1179 [M($C_{56}H_{92}O_{26}$)−H]⁻, 1033[1179−rha]⁻, 1017[1179−glu]⁻, 901[1179−rha−xy1], 871[1179−rha−glu]⁻, 739[1179—rha—xy1—glu]⁻, 577[1179—rha—xy1—2glu]⁻. ^{1}H NMRδ: 0.63（3H, s, Me), 0.70（3H, d, J＝5.1Hz, Me), 0.82（3H, s, Me), 1.13（3H, d, J＝7.3Hz, Me), 1.65（3H, d, J＝6.6 Hz, rha—Me), 4.88（1H, d, J＝7.6Hz, anomeric H), 5.11（1H, d, J＝8.0Hz), 5.22（1H, d, J＝8.0Hz, anomeric H), 5.45（1H, br s, anomeric H), 5.52（1H, d, J＝7.8Hz, anomeric H）. 糖基部分的^{13}C NMR 见表 2.

酸水解得到替告皂甙元，D—半乳糖，D—葡萄糖，D—木糖和 L—鼠李糖.

部分酸水解得到次甙 6，6a 和 6b。该皂甙糖基部分糖的连接顺序和连接位置，经 ^{1}H—^{1}H COSY, ^{1}H—^{13}C COSY 和远程^{1}H—^{1}H COSY 等二维谱技术进一步证明。据此，东甙 E 的结构鉴定为替告皂甙元 3—O—α—L—鼠李吡喃糖基（1—4）—β—D—木吡喃糖基（1—2）—[β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

大叶吊兰中的甾体皂甙成分

吊兰属（*Chlorophytum*）植物约有 215 种，分布于热带。从产于云南南部热带雨林中的大叶吊兰（*C. malayense Ridley*）的根茎中分离到四个新的甾体皂甙，即大叶吊兰甙（chloromaloside） A，B，C 和 D.

大叶吊兰甙 A（10），白色针晶，mp 278—280°，$[\alpha]_D^{12}$−67.6°（pyridine; c 0.037）; IRγ_{max}^{kBr}cm^{-1}: 3400（br), 1710（C＝0), 988, 920, 900, 855（intensity 920＞900, 25（S） spirostanol）; FABMS m／z: 1071[M（$C_{50}H_{80}O_{23}$）+Na]⁺, 1055[M+Li]⁺, 939[M+Na−xyl]⁺; EIMS（acetate） m／z 331[glu(Ac)$_4$]⁺, 259[xyl(Ac)$_3$]⁺; ^{1}H NMR: δ 0.646（3H, s, 19−Me), 1.071（3H, d, 27−Me), 1.080（3H, s, 18−Me), 1.369（3H, d, J＝6.9Hz, 21−Me), 4.874（1H, d, J＝7.5 Hz, gal H−1), 5.198（1H, d, J＝7.9 Hz, glu H−1）. 5.241（1H, d, J＝7.6 Hz, glu′ H−1), 5.578（1H, d, J＝7.0 Hz, xyl H−1）. 糖基部分的^{13}C NMR 见表 3.

酸水解得到新海可皂甙元（neohecogenin, 14)，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖.

部分酸水解得到次甙 10a 和 10b。据此，大叶吊兰甙 A 的结构鉴定为新海可皂甙元 3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—2）—[β—D—木吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

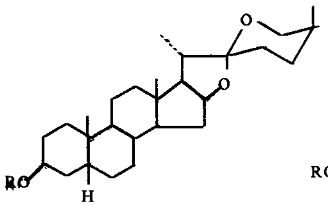
大叶吊兰甙 B（11），白色针晶，mp 219—222°，$[\alpha]_D^{21}$—31.9°(pyridine; c 0.517); FABMS m／z: 1265 [M($C_{57}H_{94}O_{29}$)+Na]⁺; EIMS（acetate） m／z: 331[glu(Ac)$_4$]⁺, 259 [xyl(Ac)$_3$]⁺; ^{1}H NMRδ: 0.666（3H, s, 19—Me), 1.048（3H, d, J＝6.9 Hz, 27—Me), 1.056（3H, s, 18—Me), 1.390（3H, d, J＝6.4 Hz, 21—Me), 3.265（3H, s, OMe), 4.835（1H, d, J＝8.0 Hz, gal H−1), 4.857(1H,26—glu H—1),5.156（1H, d, J＝7.6 Hz, glu H−1), 5.218（1H, d, J＝8.1 Hz, glu′ H—1),

表 3 化合物 10—13 及其次甙糖基部分的^{13}C NMR 化学位移

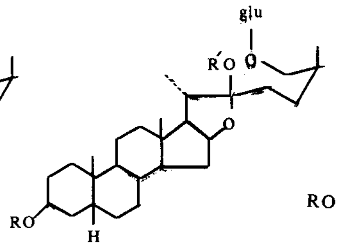
Table 3 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties for compounds 10—13 and the related prosapogenins in pyridine—d_5（ppm）

	10	10a	10b	12	12a	12b	12c	13	11
gal−1	102.4	102.6	102.5	100.2	100.2	100.1	100.4	100.3	102.5
2	73.1	73.5	73.3	77.4	77.2	77.2	77.7	77.5	73.1
3	75.5a	75.5a	75.6a	76.2	76.4	76.2	76.3	76.3	75.6a
4	79.8	80.0	80.9	81.4	81.2	81.0	80.8	81.4	79.9
5	76.0a	75.9a	76.7a	75.1	75.3	75.2	75.2	75.1	76.1a
6	60.7	61.1	60.6	60.4	61.1	61.0	60.5	60.4	60.7
glu−1	104.8	107.1	105.2	105.4	107.2	106.6	105.2	105.5	105.0
2	81.2	75.3	86.0	81.5	75.3	74.6	85.5	81.5	81.2
3	87.0	78.7	78.2b	88.0	78.9	87.3	78.6	88.0	87.2
4	70.4b	72.3	70.5c	70.4	72.4	70.1	71.9	70.4	70.4b
5	77.4c	78.5	77.7b	77.6	78.5	78.1	78.3	77.7	77.5c
6	62.4b	63.2	61.8	62.9	63.2	62.8	63.2	63.0	62.5b
glu−1	104.8		106.9						105.0
2	75.0e		75.2						75.2e
3	78.5		79.0b						78.6
4	71.1		71.7c						71.1
5	77.7c		78.4b						77.8c
6	62.9d		63.2						62.9d
rha−1				101.6	102.3	102.3	102.0	101.7	
2				72.3	72.3	72.3	72.3	72.4	
3				72.7	72.8	72.8	72.8	72.7	
4				74.0	74.2	74.1	74.2	74.1	
5				69.5	69.4	69.4	69.5	69.6	
6				18.4	18.6	18.5	18.5	18.5	
xyl−1	104.6			105.0		105.8		105.0	104.7
2	75.3e			75.1		75.2		75.1	75.3e
3	78.5			78.7		78.1		78.8	78.6
4	70.7b			70.7		70.9		70.7	70.7b
5	67.3			67.3		67.2		67.3	67.3
ara−1				105.7			107.6	105.8	
2				73.2			74.0	73.3	
3				74.7			75.2	74.7	
4				69.7			69.5	69.7	
5				67.3			67.6	67.3	
6									
glu−1									105.0
2									75.0e
3									78.5
4									71.8
5									78.4
6									62.9d

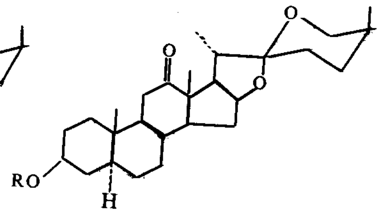
a—e: Signals may be interchangeable within each column.



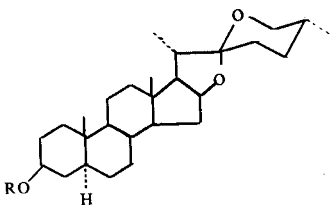
	R
1	-glu —4— xyl
2	-glu —4— xyl │6 ara
5	-H



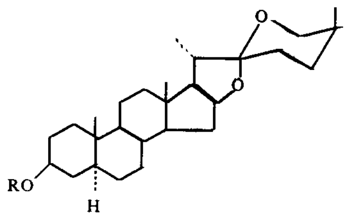
	R	R
3	-glu — xyl	CH_3
4	-glu — xyl	H



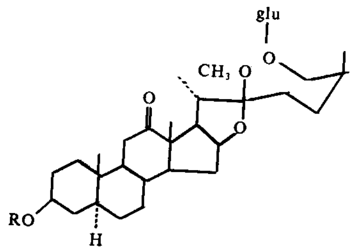
	R
10	-gal —4— glu —3— xyl │2 glu
10a	-glu —4— glu
10b	-gal — glu — glu
12	-gal —4— glu —3— xyl │2 │2 rha ara
12a	-gal —3— glu │2 rha
12b	-gal —4— glu —3— xyl │2 rha
12c	-gal —4— glu —3— ara │2 rha
14	-H
17	-gal —4— glu —3— xyl —3— glu │2 glu
18	-gal —4— glu —3— xyl —3— glu │2 glu —3— glu



	R
6	-gal —4— glu —2— xyl │3 glu
6a	-gal —4— glu
6b	-gal —4— glu —2— glu
7	-gal —4— glu —2— xyl —3— xyl │3 glu
8	-gal —4— glu —2— xyl —4— rha │3 glu
9	-H



	R
13	-gal —4— glu —3— xyl │2 │2 rha ara
15	-H
16	-gal —4— glu —3— xyl │2 glu



11 R = -gal —4— glu —3— xyl
│2
glu

gal: β−D−gal actopyranosyl; gluβ−D−glucopyranosyl; rha: α−L rhamnopyranosyl

xyl: β−D−xylopyranosyl; ara: α−L−arabinopyranosyl

5.558（1H，d，J＝7.0 Hz，xyl H—1）．糖基部分的 ^{13}C NMR 见表 3.

11 经纤维素酶酶解得到 10 和 D—葡萄糖。因此，大叶吊兰甙 B 的结构鉴定为 26—O—β—D—葡萄吡喃糖基 22—甲氧基—25（S）—呋甾—12—酮—3β，26—二醇—3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—2）—[β—D—木吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙.

大叶吊兰甙 C（12），白色针晶，mp 295—298°，$[\alpha]_D^{14}$—48.3°（pyridine；c 0.058）；IR ν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3410（br），1700（C=0），980，916，890，840（intensity 916＞890，25（S） spirostanol）；FABMS m／z：1187[M（$C_{55}H_{88}O_{26}$）+Na]$^+$，1171[M+Li]$^+$，EIMS（acetate） m／z：273[rha（Ac）$_3$]$^+$，259[pentose（Ac）$_3$]$^+$；^{1}H NMRδ：0.869(3H，s，19−Me)，1.062(3H，s，18−Me)，1.071(3H，d，J＝6.0 Hz，27−Me)，1.343（3H，d，J＝6.9Hz，21−Me），1,681（3H，d，J＝6.0 Hz，rha Me），2.240（1H，dd，11−H）．2.397（1H，t，11−H′），2.716（1H，t，17−H）．3.359（1H，d，J＝10.4Hz，26−H），4.040（1H，26−H′），4.794（1H，d，J＝7.7Hz，gal H−1），5.019（1H，d，J＝7.7Hz，glu H−1），5.162（1H，d，J＝7.8Hz，xyl H−1），5.306（1H，d，J＝7.4Hz，ara H−1），6.225（1H，s，rha H−1）.糖基部分的 ^{13}C NMR 见表 3.

酸水解得到新海可皂甙元，D—半乳糖，D—葡萄糖，L—鼠李糖，D—木糖和 L—阿拉伯糖。

部分酸水解得到次甙 10a，12a，12b 和 12c。该皂甙糖基部分糖的连接顺序和连接位置，经^{1}H—^{1}H COSY，^{1}H—^{13}C COSY 二维谱技术进一步证明。据此，大叶吊兰甙 C 的结构鉴定为新海可皂甙元 3—O—β—D—木吡喃糖基（1—3）—[α—L—阿拉伯吡喃糖基（1—2）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—α—L—鼠李吡喃糖基（1—2）]—β—D—半乳吡喃糖甙。

大叶吊兰甙 D（13），白色粉末，mp 290—293°，$[a]_D^{28}$—21.6°（pyridine；c 0.213）；FABMS m／z：1173[M（$C_{55}H_{90}O_{25}$）+Na]$^+$，1157 [M+Li]$^+$. 糖基部分的 ^{13}C NMR 见表 3。

酸水解得到新替告皂甙元（neotigogenin，15），D—半乳糖，D—葡萄糖，L—鼠李糖，D—木糖，L—阿拉伯糖。其结构鉴定为新替告皂甙元 3—O—β—D—木吡喃基（1—3）—[α—L—阿拉伯吡喃糖基（1—2）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—[α—L—鼠李吡喃糖基（1—2）]—β—D—半乳吡喃糖甙。

鹭鸶兰中的甾体皂甙成分

鹭鸶兰（*Diuranthera*）是产于中国西南部的一个单型属，在形态上与吊兰属植物非常相似。鹭鸶兰（*D. major* Hemsl.）可用于治疗跌打损伤和外伤出血。从其鲜根中分离到四个甾体皂甙，其中三个为新成分，即鹭鸶兰甙（diuranthoside）A，B 和 C，另一个为大叶吊兰甙 A。

鹭鸶兰甙 A（16），白色针晶，mp 289—293°，$[\alpha]_D^{21}$—71.4°（pyridine；c 0.518）；IR ν_{max}^{kBr}cm^{-1}:3400（br），986, 920, 890, 850 (intensity 920＞890, 25（S） spirostanol)；FABMS m／z：1057[M($C_{55}H_{88}O_{22}$)+Na]$^+$，1041[M+Li]$^+$，925[1057−132（pentose）]$^+$；

表 4 化合物 10 和 16—18 糖基部分的 ^{13}C NMR 化学位移

Table 4 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties for compounds 10 and 16—18 in pyridinde-d_5 (ppm)

	10	16	17	18
galactose-1	102.5	102.5	102.5	102.5
2	73.1	73.2	73.1	73.1
3	75.6a	75.7a	75.6a	75.5a
4	79.8	79.9	79.8	79.8
5	76.1a	76.2a	76.0a	76.0a
6	60.7	60.7	60.7	60.7
glucose-1	104.9b	105.0b	104.9b	104.9b
2	81.3	81.3	81.1	81.1
3	87.0	87.0	86.9	87.0
4	70.5c	70.5c	70.4	70.4
5	77.6d	77.6d	77.5c	77.5c
6	62.5	62.6	62.5d	62.5d
glucose-1	105.0b	105.1b	104.7b	104.3b
2	75.4	75.4	75.3e	73.8
3	78.6	78.7	78.5f	87.9
4	71.1	71.2	71.1	69.8
5	77.8d	77.9d	77.9c	77.6c
6	63.0	63.0	63.0d	62.9d
xylose-1	104.7	104.8	104.5	104.5
2	75.1	75.1	73.7	73.7
3	78.6	78.7	86.7	86.8
4	70.7c	70.8c	69.2	69.2
5	67.3	67.3	66.1	66.3
glucose-1			104.3b	104.3b
2			74.9e	75.4e
3			78.4f	78.5
4			71.5	71.7f
5			77.5c	77.9g
6			62.4d	62.5d
glucose-1				105.5b
2				75.5e
3				78.5
4				71.1f
5				78.1g
6				62.4d

a—g: Signals may be interchangeable within each column

EIMS(acetate) m / z: 259[terminal pentose (Ac) $_3]^+$, 331[terminal hexose (Ac) $_4]^+$; ^1H

NMR δ：0.630（3H，s，18–Me)，0.817（3H，s，19–Me)，1.082（3H，d，J=6.8 Hz 27–Me)，1.155（3H，d，J=6.8Hz，21–Me)，4.902（1H，d，J=7.6 Hz，gal H–1)，5.212（1H，dd，J=7.8 Hz, glu H–1）. 5.256（1H，d，J=7.7 Hz，glu′ H–1)，5.590（1H，d，J=6.9 Hz, H–1）. 糖基部分的[13]C NMR 见表 4（1H，dd，J=7.8 Hz, glu H–1）. 5.256（1H，d，J=7.7 Hz，glu′ H–1)，5.590（1H，d，J=6.9 Hz, H–1）. 糖基部分的[13]C NMR 见表 4.

酸水解得到新替告皂甙元（15)，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖。其结构鉴定为新替告皂甙元 3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—2）—[β—D—木吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

鹭鸶兰甙 B（17)，白色粉末，mp 210—213°，$[\alpha]_D^{12}$—36.7°（pyridine; c 0.03）；IRν_{max}^{kBr}cm^{-1}: 3500（br)，1700（C=0)，985，920，890，950（intensity 920>890，25 (S) spirostanol）；FABMS m／z: 1233[M（$C_{56}H_{90}O_{28}$）+Na]$^+$，1217[M+Li]$^+$，EIMS (acetate) m／z: 331[terminal hexose(Ac)$_4$]$^+$; ^{1}H NMRδ: 0.661（3H，s，19–Me)，1.026（3H，s，18–Me)，1.065（3H，d，27–Me)，1.338（3H，d，J=6.8Hz，21–Me)，4.801（1H，d，J=7.4 Hz，gal H–1)，5.095（1H，d，J=7.6 Hz, glu H–1）. 5.109（1H，d，J=7.5 Hz，glu′ H–1)，5.192（1H，d，J=7.5 Hz，glu′′ H–1)，5.451（1H，d，J=7.2 Hz，xyl H–1）. 糖基部分的[13]C NMR 见表 4.

酸水解得到新海可皂甙元（14)，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖。鹭鸶兰甙 B 的结构鉴定为新海可皂甙元 3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—2）—[β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）—β—D—木吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。

鹭鸶兰甙 C（18)，淡黄色粉末，$[\alpha]_D^{28}$—29.0°（pyridine; c 0.031）；FABMS m／z: 1395[M（$C_{62}H_{100}O_{33}$）+Na]$^+$，1379[M+Li]$^+$，1101[M+Na–xyl–glu]$^+$. ^{1}H NMR: δ 0.654（3H，s，19–Me)，1070（3H，d，27–Me)，1.082（3H，s，18–Me)，1.371（3H，d，J=6.4Hz，21–Me)，4.870（1H，d，J=7.0 Hz，gal H–1)，5.178（1H，d，J=7.6 Hz）. 5.235（1H，d，J=7.1 Hz） 5.250（1H，d，J=7.0 Hz）. 5.527（1H，d，J=7.4 Hz)，5.730（1H）.糖基部分的[13]C NMR 见表 4.

酸水解得到新可皂甙元，D—半乳糖，D—葡萄糖和 D—木糖。鹭鸶兰甙 C 的结构鉴定为新海可皂甙元 3—O—β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）—β—D—葡萄吡喃糖基（1—2）—[β—D—葡萄吡喃糖基（1—3）—β—D—木吡喃糖基（1—3）]—β—D—葡萄吡喃糖基（1—4）—β—D—半乳吡喃糖甙。